ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

THÈSE

DE

PHARMACIE CHIMIQUE

Présentée et soutenue
à l'École Supérieure de Pharmacie de Paris,

POUR

OBTENIR LE DIPLOME DE PHARMACIEN DE 1re CLASSE

Le lundi 8 août 1870,

PAR

Théophile DEFRESNE

Né à Argenteuil (Seine-et-Oise),
Ex-Interne des Hôpitaux de Paris, Membre de la Société d'Émulation.





PARIS
IMPRIMÉ CHEZ JULES BONAVENTURE
55, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55.

1870

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

THÈSE

DE

PHARMACIE CHIMIQUE

Présentée et soutenue
à l'École Supérieure de Pharmacie de Paris,

POUR

OBTENIR LE DIPLOME DE PHARMACIEN DE 1re CLASSE

Le lundi 8 *août* 1870,

PAR

Théophile DEFRESNE

Né à Argenteuil (Seine-et-Oise),
Ex-Interne des Hôpitaux de Paris, Membre de la Société d'Émulation.



PARIS
IMPRIMÉ CHEZ JULES BONAVENTURE
55, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55.

1870

ADMINISTRATEURS

MM. BUSSY, directeur.
BERTHELOT, professeur titulaire.
CHEVALLIER, professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE

M. CAVENTOU.

PROFESSEURS

MM. BUSSY........	Chimie inorganique.
BERTHELOT.......	Chimie organique.
LECANU...........	Pharmacie.
CHEVALLIER	Pharmacie.
CHATIN	Botanique.
MILNE-EDWARDS.	Zoologie.
BOUIS.............	Toxicologie.
BUIGNET..........	Physique.
PLANCHON	Histoire naturelle des médicaments

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

M WURTZ.
M. GAVARRET.

AGRÉGÉS

MM. L. SOUBEIRAN.
RICHE.
BAUDRIMONT.
BOURGOIN.

MM. JUNGFLEISCH.
LEROUX.
MARCHAND.

NOTA. — L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.

PRÉPARATIONS

PHARMACEUTIQUES :

- Sirop de gomme.
- Conserve de roses.
- Extrait de gentiane.
- Pommade citrine.
- Teinture éthérée de digitale.

CHIMIQUES :

- Fleurs argentines d'antimoine.
- Ammoniaque liquide.
- Sulfate de cuivre ammoniacal.
- Acétate de soude.
- Tartrate neutre de potasse.

A MES PARENTS

A MES PROFESSEURS

A MES AMIS

ACTIONS RÉCIPROQUES DES SUCRES

ET DES SUBSTANCES CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES.

DIVISION DU TRAVAIL :

CHAPITRE PREMIER. — Propriétés des sucres, action des produits chimiques sur les sucres en général.

CHAPITRE II. — Étude particulière sur les sucres employés en pharmacie.

CHAPITRE III. — Phénomènes qui se produisent lorsqu'un sirop de sucre quelconque sert de véhicule à une substance chimique bien définie.

CHAPITRE IV. — Phénomènes qui se produisent lorsqu'un sirop de sucre sert de véhicule à des substances pharmaceutiques plus ou moins définies.

N. B. — Les Auteurs consultés pour l'élaboration de cette thèse sont :

M. BERTHELOT, pour les propriétés et caractères des sucres.

M. CAILLETET, pour le sirop de perchlorure de fer.



CHAPITRE PREMIER

Propriétés physiques et chimiques des Sucres.

Les sucres sont des substances neutres, douées d'un goût caractéristique, solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther et dans l'alcool absolu, faiblement solubles dans l'alcool faible. Ils sont représentés dans leur composition chimique par un équivalent de carbone multiple de 6 et par des nombres d'hydrogène et d'oxygène égaux entre eux et très-voisins de celui du carbone; d'où leur désignation d'hydrate de carbone, qui peut tout aussi bien être donnée à l'amidon, aux gommes, au ligneux.

Les principaux sucres connus jusqu'à ce jour et classés par M. Berthelot, non d'après une différence de composition, mais d'après l'isomérie de ces sucres entre eux, sont :

Glucose ordinaire ou sucre de raisin..	$C^{12}H^{12}O^{12}$	Saccharose ou sucre de canne.........	$C^{12}H^{11}O^{11}$	Sorbine...........	$C^{12}H^{12}O^{12}$
Levulose ou glucose de fruit..........		Mélitose de la manne d'Australie........		Eucolyne, principe tiré de la manne d'Australie.......	
Maltose ou glucose de malt..........		Mélèzitose du mélèze		Inosine............	
Galactose ou glucose lactique.........		Thréalose			
		Lactose ou sucre de lait..............			

Les sucres n'ont pas encore été obtenus par synthèse totale; ils nous sont donnés par les êtres organisés, ou sont le résultat d'actions sur des substances organiques plus compliquées. Tantôt les sucres préexistent à l'état libre et peuvent s'obtenir par des dissolvants : c'est ainsi que l'on retire le sucre de la canne, de la betterave, des fruits, etc.

Tantôt les sucres préexistent encore, mais combinés avec des acides, d'où il résulte un corps tout à fait différent des composants et offrant toute l'analogie possible avec les corps gras qui sont le résultat de la combinaison de la glycérine avec les acides gras; d'après ces mêmes considérations, la salicine et l'amygdaline sont des éthers composés dont la glucose est l'alcool.

Les sucres peuvent encore résulter de la fixation des éléments de l'eau sur des principes qui ne les possèdent pas à l'état de combinaison; par exemple : le ligneux et

les différentes fécules; ou bien ils sont le résultat de l'hydratation d'autres sucres; ainsi la transformation du sucre de canne, du sucre de lait en glucose a lieu par la fixation d'un équivalent d'eau sur ces substances.

Enfin certains sucres prennent naissance à la suite d'une modification isomérique éprouvée par d'autres sucres, telle que la transformation du glucose de Malt en glucose ordinaire. Le sucre n'a pas encore pu être obtenu par voie de synthèse ; cependant, grâce à la chimie moderne, il n'est pas permis de douter du succès, quand on voit déjà réaliser la synthèse du sucre par voie de fermentation des substances telles que la glycérine, si voisine elle-même des principes que l'on sait produire de toutes pièces.

Propriétés des sucres. — Ils jouissent d'un pouvoir rotatoire variable qui en facilite singulièrement l'étude et la distinction. La plupart des sucres sont cristallisés ; leur densité est voisine de 1,5 ; ils sont très-solubles dans l'eau, presque insolubles dans l'alcool absolu, plus solubles dans l'alcool aqueux, surtout à chaud, insolubles dans l'éther.

Action de la chaleur. — Si on les chauffe, ils fondent en des liquides sirupeux, et le plus souvent se modifient moléculairement par suite de la température élevée plus ou moins prolongée à laquelle on les soumet ; quand ils ont perdu leur état moléculaire, c'est sans retour.

Entre 160 et 200°, presque tous les sucres se décom-

posent en perdant les éléments de l'eau et se changent en de nouvelles matières, celles qui se produisent d'abord sont solubles dans l'eau et plus ou moins acides ; une déshydratation plus profonde les transforme à leur tour en principes insolubles bruns et de nature humide. Si on pousse davantage la température, on les réduit en eau et en un charbon véritable, noir et boursouflé ; celui-ci est presque pur, sauf un peu d'hydrogène et d'oxygène ; en même temps il se dégage des gaz tels que l'oxyde de carbone, l'acide carbonique, l'hydrogène protocarboné et des matières volatiles telles que le furfurol $C^{10} H^4 O^4$, l'acide acétique $C^4 H^4 O^4$.

Action de la chaleur et des alcalis. — La présence d'un alcali change les caractères de cette décomposition pyrogénée en déterminant la formation d'acide carbonique et en même temps celle de différents composés volatils complémentaires plus ou moins désoxydés. Exemple: la métacétone $C^6 H^5 O$ et des traces de carbures d'hydrogène, tels que le gaz oléfiant $C^4 H^4$, le propylène $C^6 H^6$; en même temps peuvent prendre naissance les acides acétique, oxalique, propionique, qui demeurent unis à l'alcali ; pour faire naître ces acides, il faut employer une température modérée, sans cela ils se détruisent par la chaleur et se transforment en acide carbonique, etc...

Action des acides. — Les acides agissent sur les sucres soit en s'y combinant pour former de véritables éthers,

soit en les modifiant ou les rendant acides, ou bien encore en les changeant en matières humoïdes. Les acides gras et les acides analogues chauffés avec le sucre entre 100 et 120° s'y combinent et forment des composés analogues aux corps gras neutres. C'est l'existence de ces composés, ce sont leurs propriétés qui conduisent à regarder les sucres comme remplissant une fonction chimique comparable à celle des alcools polyatomiques. Les acides tartrique et citrique s'unissent aux sucres à 100° et engendrent des acides complexes. L'acide nitrique fumant change à froid le sucre en composés nitriques analogues à la poudre-coton. L'acide sulfurique concentré que l'on fait réagir sur les sucres, avec précaution, à une basse température, s'y combine; mais si l'on élève la température en faisant réagir les acides sur le sucre, on voit que : mis à bouillir avec une solution diluée d'acide sulfurique ou chlorhydrique, le plus souvent, et toujours quand on opère sur le sucre de canne, de lait, etc., le sucre employé se change plus ou moins rapidement en un sucre nouveau distinct du premier par son pouvoir rotatoire et diverses autres propriétés.

En général les sucres inaltérables à 100° par les alcalis et difficilement fermentescibles sous l'influence de la levûre de bière, se transforment aussi en d'autres sucres destructibles par les alcalis à 100° et facilement fermentescibles. Ces changements s'opérent non-seulement devant les acides puissants, mais aussi, dans un temps plus long, sous l'influence des acides faibles et des acides or-

ganiques. Si l'on prolonge pendant un temps très-long l'action des acides minéraux dilués sur les sucres à la température de 100°, ou bien si l'on opère avec des acides moins étendus, la plupart des sucres éprouvent un changement ultérieur plus profond que le précédent; ils perdent les éléments de l'eau et se changent en une série successive d'acides particuliers, tels que les acides saccharique, oxalique, etc.; les premiers termes de cette décomposition sont incolores et solubles, les derniers sont noirs et insolubles. Parmi ceux-ci, plusieurs diffèrent des sucres générateurs par un caractère encore plus dissemblable; au lieu de pouvoir être considérés comme des hydrates de carbone, on voit l'hydrogène ou l'oxygène être en excès; si l'air intervient, il se forme de l'acide formique. Enfin, si au lieu de modérer l'action de l'acide sulfurique en le diluant, on le fait agir concentré sur les sucres solides, à la température ordinaire, ou un peu audessus, les sucres sont détruits rapidement avec production de matières noires insolubles et d'acide sulfureux. Ils se carbonisent aussi sous l'action de l'acide phosphorique anhydre. L'acide chlorhydrique fumant, chauffé avec les sucres à 100°, pendant quelque temps, les change également en matières humoïdes et insolubles; à froid, cette action n'a lieu qu'au bout de plusieurs semaines.

Action des alcalis. — Les sucres s'unissent en général avec les bases puissantes, telles que la potasse, la soude,

la chaux, la baryte, l'oxyde de plomb; il se forme ainsi des combinaisons plus ou moins solubles dans l'eau, où la plupart des propriétés chimiques des alcalis libres subsistent.

Deux cas se présentent dans l'étude de ces composés, selon la nature de la matière sucrée qui sert à les produire.

Tantôt ils sont stables, et le sucre qu'ils renferment se conserve sans altération à la température ordinaire et même à 100°, tantôt au contraire, le sucre se détruit à la fin par suite de la transformation spontanée de la combinaison alcaline. Cette destruction a lieu surtout en présence de l'eau; elle a lieu à la température ordinaire avec le concours du temps; à 100° elle est immédiate et parfois très-violente.

Les sucres altérables par les alcalis se transforment ainsi dans une suite d'acides spéciaux, les premiers composés de ces métamorphoses sont incolores et analogues ou identiques à ceux qui prennent naissance sous l'influence des acides, puis viennent les corps bruns de nature humoïde; de même que sous l'action prolongée des acides, ces substances humoïdes diffèrent des hydrates de carbone par un excès d'hydrogène ou d'oxygène sur les éléments de l'eau. La formation des plus simples semble liée à la réduction d'une portion de sucre générateur, aux dépens de l'autre portion; elle rappelle le dédoublement qu'éprouvent l'aldéhyde et l'alcool benzylique sous l'influence d'une solution alcoolique de potasse.

Parmi les plus oxygénés des acides précédents, quel-

ques-uns empruntent à l'air une partie de leur oxygène.

Les sucres inaltérables à 100° par les alcalis ne diffèrent des autres sous ce rapport qu'en ce qu'ils sont plus stables; mais à une température plus élevée, les mêmes alcalis les détruisent d'une manière analogue.

Oxydation. — Les sucres s'oxydent aisément, on peut dans ce cas distinguer l'action des oxydes puissants, tels que l'acide nitrique, les hydrates alcalins, le permanganate de potasse et celle des oxydes métalliques. Occupons-nous dans cet exposé succinct de ceux qui s'éloignent le moins du sucre générateur. Comme nous l'avons dit plus haut, les alcalis oxydent le sucre, mais l'action est plus nette à 100°, et avec le concours des oxydes métalliques, tels que ceux d'or, d'argent, de mercure, de bismuth, de cuivre, etc. En oxydant les sucres, ces oxydes peuvent être ramenés à l'état de métal ou à l'état de protoxyde, en même temps que leur oxygène concourt à former un acide dérivé du principe organique. C'est cette propriété qui, dans la désoxydation complète d'un sel d'argent sert de base à l'étamage des glaces par un sel d'argent et dans les réductions incomplètes , à l'usage de la liqueur cupropotassique qui renferme en solution un sel de bioxyde de cuivre, du tartrate de potasse et un excès d'alcali. Les sucres destructibles par les alcalis ont généralement la propriété de ramener à l'état de protoxyde de cuivre, le bioxyde contenu dans ce réactif, au contraire les sucres qui ne sont pas altérables à 100°,

n'exercent sur lui aucune action marquée à cette température.

L'action modérée de l'acide azotique change la plupart des sucres en acide saccharique, $C^{12}H^{10}O^{16}$; quelques-uns, tels que le sucre de lait, la galactoce et la mélitose fournissent de l'acide mucique isomérique avec le précédent. Le sucre de lait peut également engendrer l'acide tartrique sous la même influence. Enfin le même acide nitrique employé en excès soit à la température de l'ébullition, soit même à froid, mais dans un temps plus long, donne de l'acide oxalique; il en est de même du permanganate de potasse agissant à 100° et des hydrates alcalins un peu au-dessous de 200°. Un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique change le sucre en acides formique et carbonique.

Action des ferments. — La propriété que possèdent les sucres de subir la fermentation les caractérise et les éloigne profondément des matières volatiles proprement dites. Elle consiste dans ce fait, que les sucres dissous dans l'eau, en présence d'une matière azotée analogue à l'albumine, avec le concours prolongé d'une température voisine de 30°, se décomposent spontanément. Ils peuvent alors, suivant les circonstances, la température, la concentration de la liqueur, le ferment, former de l'alcool, de l'acide lactique, butyrique, etc.

Bien que d'autres corps, tels que la glycérine, la mannite, puissent fermenter, cette propriété appartient exclu-

sivement aux véritables sucres, qui fermentent seuls, et la glycérine, la mannite ne sont rangées à côté des sucres que par des analogies de combinaisons.

CHAPITRE II.

Division des Sucres.

Les sucres se partagent en plusieurs groupes généraux sous le rapport de leurs réactions essentielles et de leur stabilité. Un premier groupe est formé par la glucose ordinaire et les glucoses analogues. Le mot glucose, jadis réservé au sucre de raisin, désigne aujourd'hui toute une série de principes sucrés distincts qui jouissent des propriétés suivantes : ils fermentent directement au contact de la levure de bière ; les bases alcalines les détruisent à 100°; et même à froid, ils réduisent le tartrate cupropotassique; desséchés à 110°, ils sont isomères et répondent à la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$. Tels sont : la glucose ordinaire ou sucre de raisin, la lévulose ou glucose de fruit, la maltose ou glucose de malt, la galactose ou glucose lactique.

Entre tous ces corps, la glucose ordinaire est la plus importante, car c'est le produit défini commun auquel viennent aboutir les transformations qu'éprouvent, sous l'influence des acides étendus, un grand nombre de principes naturels, tels que l'amidon, le ligneux, l'amygdaline, la salicine, etc.

Un second groupe a pour type le sucre de canne, auprès duquel viennent se ranger plusieurs isomères. Ce sont des corps difficilement fermentescibles au contact de la levure de bière et presque inaltérables à 100° par les alcalis et le tartrate cupropotassique; soumis à l'influence des acides étendus, ils se changent en sucres nouveaux facilement fermentescibles et rentrent ainsi dans le groupe des glucoses; séchés à 130°, tous ces principes sont isomères et répondent à la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$. Tels sont le sucre de canne, la mélitose, la tréhalose et la mélézitoze.

Un troisième groupe est intermédiaire entre le groupe des glucoses et les principes analogues au sucre de canne; ce troisième groupe est représenté par le sucre de lait ou lactose; il est analogue aux glucoses par son altérabilité sous l'influence des alcalis et du tartrate cupropotassique; il se rapproche des sucres de l'autre groupe par sa résistance à l'action de la levure de bière, par la propriété qu'il possède d'être changé en glucose directement fermentescible au contact des acides étendus.

Trois principes, l'eucalyne, la sorbine, l'inosine, analogues aux précédents par leur composition, se trouvent

mis en dehors des deux groupes principaux, parce qu'ils ne sont pas fermentescibles au contact de la levure de bière et ne le deviennent pas, même après l'action des acides, à cette exception près, l'eucalyne et la sorbine présentent la plupart des caractères essentiels des glucoses.

ÉTUDE DU GLUCOSE ET DU SUCRE DE CANNE.

Glucose. — La glucose ordinaire constitue la partie cristallisée des raisins secs; dans les raisins frais, elle est associée à la lévulose, elle résulte encore du dédoublement du sucre de canne, de l'amygdaline, de la salicine, etc., elle fait partie du miel, elle résulte aussi de l'action des acides sur la tréhalose et la mélézitose, de l'action de l'acide sulfurique sur le ligneux, sur la matière glycogène hépatique, tunicine, chitine, en un mot, sur un grand nombre de principes essentiels parmi ceux qui constituent la trame des tissus végétaux et animaux. La glucose se présente sous la forme de cristaux assemblés en choux-fleurs ou mamelonnés; elle sucre 2 fois et demie moins que le sucre de canne; son pouvoir rotatoire est dextrogyre 56° à droite; elle forme, avec le chlorure de sodium, un composé cristallisé $2\,C^{12}H^{12}O^{12}$, Nacl $+ 2$ Aq.;
avec la baryte, $2\,C^{12}H^{12}O^{12}$, 2Bao$+ 4$ Aq.;
avec la chaux. $2\,C^{12}H^{12}O^{12}$, 3Cao$+ 4$ Aq.;
avec l'oxide de plomb, $C^{12}H^{9}Pb^{3}O^{12} + 4$ Aq.

Lévulose $C^{12}H^{12}O^{12}$. — La lévulose, ou glucose de fruit, existe dans le raisin, la cerise, la groseille, la fraise, en un mot, dans la plupart des fruits mûrs et acides, elle s'y trouve, en général, associée à poids égaux avec la glucose ordinaire. Ce même mélange de glucose et de lévulose constitue le sucre interverti; on peut l'obtenir en modifiant par les acides l'inuline, qui se trouve dans l'aunée, le dahlia, le colchique. La lévulose est sirupeuse, déliquescente, incristallisable, très-soluble dans l'eau et l'alcool aqueux, insoluble dans l'alcool absolu; elle est lævogyre, 106° à gauche, soumise à l'action de la chaleur, la lévulose commence à s'altérer à 100°, au-dessus de ce terme, elle se détruit en passant par les mêmes phases que les autres glucoses.

Elle forme avec la chaux un composé très-peu soluble, lequel renferme trois équivalents de chaux pour un équivalent de lévulose.

Remarquons que les propriétés chimiques de la lévulose et de la glucose ne sont pas tout à fait les mêmes, car ils résistent inégalement à l'influence des réactifs. Si donc on traite par les alcalis ou les ferments le mélange de ces deux glucoses, on voit d'abord disparaître la glucose ordinaire, tandis que la lévulose ne se détruit qu'en dernier lieu; au contraire, l'action destructive de la chaleur et celle des acides se portent de préférence sur la lévulose.

$C^{12}H^{12}O^{12}$ *Maltose ou glucose de malt.* — Sous l'in-

fluence de la diastase, l'amidon se change en une glucose particulière, cette transformation s'opère dans le malt, elle précède la fermentation alcoolique.

La maltose paraît être le premier terme de la métamorphose de l'amidon sous l'action ménagée des acides et précéder la formation de la glucose. La maltose est cristallisable à la façon de la glucose, un peu moins soluble dans l'alcool, son pouvoir rotatoire est dextragyre et triple de celui de la glucose ordinaire. Sous l'action prolongée des acides étendus, la maltose se transforme en glucose ordinaire.

Sucre de canne, $C^{12}H^{11}O^{11}$. — Les principes sucrés de ce groupe sont la saccharose, ou sucre de canne, la tréhalose et la mélèzitose, enfin la lactose ou sucre de lait, intermédiaire entre les glucoses et les saccharoses. Tous ces principes nous sont fournis par la nature, aucun d'eux n'a pu être créé par l'art, desséchés à 130°, ils sont isomères et répondent à la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$; soumis à l'action de la levure de bière, ils fermentent difficilement, tous ces principes, la lactose exceptée, ne sont pas sensiblement altérables à 100° par les alcalis, et ne réduisent pas le tartrate cupropotassique, mais les acides les transforment tous en des sucres nouveaux, facilement fermentescibles et appartenant au groupe des glucoses. Cette métamorphose conduit à regarder la saccharose et la mélitose comme résultant probablement de la combinaison de

deux principes sucrés isomériques, car chacune d'elles fournit, en s'hydratant, deux sucres distincts.

Le sucre de canne $C^{12}H^{11}O^{11}$ ou $C^{24}H^{22}O^{22}$ peut être extrait du jus de la canne, du maïs et du sorgho, de la séve de l'érable et du palmier de Java; il est contenu dans quelques fruits acides, dans la carotte, la betterave, etc. il cristallise en prismes rhomboïdaux, obliques, hémiédriques, durs et anhydres, sa densité est 1,606; il est dextragyre + 73°8. Le sucre se dissout dans le tiers de son poids d'eau froide, il se dissout dans l'eau bouillante en toute proportion. Le sucre de canne est insoluble dans l'éther et l'alcool absolu, un peu soluble dans l'alcool ordinaire. Soumis à l'action de la chaleur, le sucre de canne fond à 160°, le liquide refroidi se prend en une masse visqueuse; si l'on ne prolonge point l'action de la chaleur, le sucre de canne n'est pas altéré dans sa totalité, une portion conserve ses propriétés et son aptitude à cristalliser, mais si on le maintient à 160°, il se métamorphose en deux principes nouveaux, à savoir : la glucose ordinaire, plus hydratée, et la lévulosane, moins hydratée que la saccharose, $2\ C^{12}H^{11}O^{11} = \underset{\text{glucose}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{lévulosane}}{C^{12}H^{10}O^{10}}$; à une température plus haute, la décomposition est plus complexe. Le sucre de canne forme, avec les bases, diverses combinaisons : saccharose barytique, saccharose biplombique, peu solubles dans l'eau, la saccharose calcique est très soluble mais, si on la chauffe à l'ébullition, il se forme dans la dissolution un précipité de saccharose

tricalcique insoluble, même si la liqueur est concentrée elle se prend en masse; si on laisse refroidir dans cet état, les produits de la séparation opérée à chaud se combinent de nouveau, et leur redissolution s'opère pendant le refroidissement. L'acide carbonique précipite toutes ces bases, qui laissent le sucre inaltéré, ce qui prouve qu'à une température ne dépassant pas 100°, les alcalis puissants n'attaquent pas le sucre, mais un peu au-dessus de cette température il se détruit en offrant les phénomènes qui accompagnent les autres sucres.

Le sucre de canne s'unit à certains chlorures, surtout au chlorure de sodium, avec lequel il forme un corps cristallisé, ayant pour formule 2 $C^{12}H^{11}O^{11}$, NaCl.

Action des acides. — 1° Les acides peuvent se combiner au sucre de canne.

2° Ils peuvent le changer en sucre interverti.

3° Ils peuvent le détruire avec formation d'acide glucique et de produits bruns humoïdes.

On sait en effet que l'acide tartrique et les acides organiques volatils, tels que les acides acétique, butyrique, stéarique, etc., chauffés entre 100 et 120°, avec le sucre de canne s'y combinent et forment des composés analogues aux glucosides.

Les acides minéraux étendus transforment le sucre de canne en sucre interverti, leur action est presque immédiate à 100°; à la température ordinaire, elle a aussi lieu, mais en un temps plus long; les acides faibles produisent

les mêmes métamorphoses s'ils sont solubles, mais leur action est beaucoup plus lente que celle des acides étendus. L'eau même suffit à 100° pour intervertir à la longue le sucre de canne, et son action peut être accélérée par celle de diverses matières notamment par les *chlorures terreux* et par le chlorhydrate d'ammoniaque.

Le sucre interverti doit son nom à la variation survenue dans le pouvoir rotatoire du sucre de canne, en effet, de plus + 73° 8, il devient — 27 à 14°. Le sucre interverti possède les propriétés générales des glucoses, c'est-à-dire qu'il devient facilement fermentescible, altérable à 100° par les alcalis, oxydable par le tartrate cupropotassique. Ce n'est pas un principe unique; en effet, les recherches de M. Dubrunfault conduisent à le regarder comme formé par deux sucres différents, mélangés ou combinés à équivalents égaux, à savoir : La glucose dextrogyre ordinaire cristallisable, et la lévulose lévogyre et incristallisable.

On peut obtenir ces deux glucoses à l'état séparé, en opérant comme il suit : On dissout 10 gr. de sucre interverti dans 100 gr. d'eau, on traite le tout par 6 gr. de chaux hydratée, le mélange d'abord fluide s'épaissit et se prend en masse, on soumet le tout à la presse, le glucosate de chaux s'écoule et le lévulosate de chaux reste. Ces observations et les déductions de la saccharimétrie optique concourent à prouver que le sucre interverti renferme deux principes sucrés différents, tous deux altérables par les alcalis et réduisant le tartrate cupropotassi-

que. On pourrait admettre que les deux principes obtenus ainsi et mis en liberté par l'action des acides préexistent dans le sucre de canne sous un état moléculaire distinct et à l'état de combinaison. D'où le sucre de canne serait un composé mixte du même ordre que les éthers mixtes qui résultent de la combinaison de deux alcools, et sa formule devrait être doublée et représentée par $C^{24}H^{22}O^{22}$.

La synthèse seule pourra un jour démontrer l'évidence ou la fausseté de cette hypothèse.

$$\underset{\text{Saccharosa.}}{C^{24}H^{22}O^{22}} + H^{2}O^{2} = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}} + \underset{\text{Lévulosa.}}{C^{12}H^{12}O^{12}}.$$

La levure de bière avant de le transformer en alcool le change d'abord en sucre interverti.

CHAPITRE III.

Phénomènes qui se produisent lorsqu'un sirop de sucre quelconque sert de véhicule à une substance chimique bien définie.

Action de l'eau. — Comme nous l'avons vu, l'eau seule suffit pour intervertir le sucre, mais il est bon de connaître comment se fait cette interversion et si son action est lente ou rapide.

Pour cela, je fis un sirop à froid avec eau distillée et

sucre cristallisé dans le rapport de 1 à 2. Le produit fut filtré; le sirop obtenu était limpide et neutre, après l'avoir laissé quatre mois à une température qui n'a jamais dépassé 18°, je le retrouvai limpide, neutre au papier de tournesol, mais brunissant fortement par la potasse, titré à l'aide de la liqueur de Fehling, j'y constatai 1 gr. 346 de sucre interverti pour 100 gr. sirop. Deux mois après, la température moyenne étant 15°, j'y trouvai 4 gr. 46 de sucre interverti pour 100 gr. sirop. On voit donc que, dans les meilleures conditions et malgré une température relativement basse, le sucre s'intervertit en présence de l'eau seule.

Sirops acides. — Suivant les doses du Codex, je préparai des sirops de vinaigre, d'acide citrique et tartrique; le sucre employé était cristallisé, et les sirops faits à froid puis conservés dans un endroit obscur à une température de 18°. Après quatre mois, je retrouvai ces sirops limpides, mais ils avaient subi un grand changement quant au sucre qu'ils contenaient primitivement.

En effet, le sirop de vinaigre titré par la liqueur de Fehling contenait 28 gr. de sucre interverti pour 100 gr. sirop, c'est-à-dire que presque la moitié du sucre du sirop était modifié. Deux mois après, j'essayai de nouveau le sirop, qui avait été conservé à une température de 14°, la proportion de sucre interverti n'avait pas augmenté.

Le sirop tartrique essayé par la liqueur de Fehling,

après quatre mois, contenait 65 gr. 40 de sucre interverti pour 100 gr. de sirop ; tout le sucre était interverti.

Ces sirops acides ne doivent donc pas être préparés à l'avance, mais plutôt au moment du besoin.

Sirops basiques. — Les sirops basiques se conservent très-bien et le sucre ne s'intervertit pas, cependant si la base n'est pas en quantité suffisante pour se combiner avec tout le sucre, la partie libre peut se transformer partiellement en sucre interverti. Prenons pour exemple le sirop de codéine :

Sirop de sucre à froid	30
Codéine	0,06

Le Codex prescrit de dissoudre la codéine dans l'eau à chaud, quelques pharmacologistes proposent de la triturer avec une goutte ou deux d'acide acétique ; je pense qu'il vaudrait mieux ajouter la codéine en poudre dans le sirop de sucre et faire bouillir ainsi une ou deux minutes, par ce moyen il se forme du sucrate de codéine; le sirop est basique et ne s'intervertit pas facilement. En effet je conservai ce sirop pendant quatre mois à une température moyenne de 23°, je constatai qu'il était resté limpide et basique, cependant un peu de sucre est altéré, car il prend une teinte jaune-paille par la potasse, et la liqueur cupropotassique y décèle 0,48 de sucre interverti pour 100 gr de sirop. Celui-ci, conservé huit mois dans une bouteille en vidange, contenait alors 8 gr. sucre interverti pour 100 gr. sirop.

Sirop de perchlorure de fer. — Le sirop de perchlorure de fer, comme on le sait, est un médicament très-altérable; il s'agit donc d'étudier les différents phénomènes chimiques qu'il subit, et de chercher à y remédier.

MM. Duroy et Comar et surtout M. Cailletet, dans un mémoire couronné à Bruxelles, ont déjà signalé les principaux phénomènes qui causent l'intervertissement du sucre et la transformation du persel de fer en protosel. Suivons ce dernier auteur dans ses expériences :

Je m'assurai d'abord de la pureté de mon perchlorure de fer en cherchant s'il ne contenait pas de l'oxychlorure de fer dissous par l'acide chlorhydrique. Dans ce dessein, je pris un perchlorure de fer liquide préparé par le procédé de M. Adrian, il était de couleur brune et ne laissait pas déposer d'oxychlorure, je mis un peu de ce liquide dans un petit tube d'essai : 10 gouttes avec 15 gr. d'eau distillée, j'ajoutai à la liqueur quelques gouttes d'une solution de dextrine et soumis le tout pendant une heure à la température d'un bain-marie chauffé à 100°. La teinte du liquide se fonça légèrement, et celui-ci ne laissa déposer que peu d'oxychlorure, le cyaniferrure y donnait un précipité bleu à peine sensible; tandis que si le perchlorure de fer avait contenu de l'acide chlorhydrique libre, la dextrine aurait été transformée en glucose et cette dernière réduisant un peu de sel de fer, le précipité bleu eût été très-abondant, il se serait préalablement formé un précipité très-notable d'oxychlorure de fer. Le perchlorure essayé, j'en pris 0,50 que je mêlai

avec 30 gr. de sirop de sucre neutre; la coloration du mélange devint jaune d'or, se fonçant bien plus que ne le fait un mélange de 30 gr. eau distillée, et de 0,50 perchlorure de fer.

Cependant si dans ce dernier cas on ajoute un peu de potasse en quantité assez faible pour ne pas précipiter le fer, la coloration se fonce. Le perchlorure de fer a donc perdu une partie de son chlore qui s'est combiné avec la potasse et le sel de fer qui en résulte contenant moins de chlore et plus de base brunit. Le phénomène qui se passe dans le premier cas s'explique donc par cette dernière expérience. Le perchlorure de fer en contact avec le sirop se fonce immédiatement parce qu'il perd du chlore, bientôt la coloration diminue et disparaît peu à peu le chlorure ferrique est alors devenu chlorure ferreux. Le sirop laissé à lui-même pendant deux mois, on voit se déposer au fond du tube des cristaux mamelonnés de glucose. Je vais chercher à expliquer ce phénomène; le perchlorure de fer agit vivement sur le sucre de canne en solution à froid, si bien qu'en y mettant un peu de potasse et chauffant à 100°, la couleur devient plus intense et plus brune; il y a là sans doute une transformation du sucre de canne en sucre interverti, puis la modification allant toujours son train, ce sucre se dédouble, la lévulose reste en solution et la glucose cristallise au fond du vase. Comme nous venons de voir, la potasse chauffée avec ce sirop le brunit, il se fait des acides glucique et glucosique qui se oombinent avec la base;

l'oxyde de fer ne se précipite pas, contrairement à ce qu'on pourrait attendre, parce qu'il se combine avec le sucre interverti. Si le sirop est décoloré, cela tient à ce que le persel de fer est passé à l'état de protosel ; en effet, le cyanoferrure y donne un faible précipité bleu, tandis que le ferricyanure en produit un très-considérable.

Le chlore devenu libre s'est transformé en acide chlorhydrique, qui a réagi sur le sucre en l'intervertissant ; où a-t-il pris son hydrogène? est-ce l'eau ou le sucre qui le lui a fourni? La question a été résolue par MM. Chenevix, Shoonbroud et Cailletet, il se forme de l'acide malique aux dépens du sucre. Je contrôlai le fait en répétant les expériences de M. Cailletet; dans un tube d'essai je mis en présence du sel de fer un sirop de sucre cristallisable fait à froid et dans un second tube le sel de fer et de l'eau distillée, les deux surfaces libres des mélanges étant recouvertes par une légère couche d'huile blanche, le tout fut porté dans un bain-marie chauffé à 100° : après quelque temps, je vis des bulles de gaz s'élever dans la couche d'huile du premier tube et venir crever à la surface, une baguette humectée d'une solution de nitrate d'argent, enfoncée dans l'espace libre fut ramenée couverte de chlorure d'argent; le liquide se décolora peu à peu, et donna avec le cyaniferrure, un précipité abondant. Dans le second tube au contraire à peine quelques bulles se sont-elles élevées du liquide, le nitrate d'argent n'est pas précipité sur la baguette de verre, le liquide devient trouble, laisse déposer de l'oxychlorure mais ne se décolore pas.

Or, devant ces deux expériences qui ne diffèrent que par la présence du sucre dans l'une d'elles, on remarque que l'acide chlorhydrique ne s'est formé qu'au contact de la matière sucrée et sans doute à ses dépens. Or cherchons si le sucre interverti ainsi altéré n'a pas fourni d'acide malique. La liqueur sucrée du premier tube fut mise à digérer avec de la limaille de fer, puis filtrée et évaporée doucement ; le résidu obtenu étant épuisé par un mélange d'alcool et d'éther fait dans le rapport de 1 à 2, le protochlorure de fer fut dissous, la liqueur laissa sur le filtre un résidu noirâtre, que je lavai avec l'éther alcoolisé, jusqu'à ce que la solution de nitrate d'argent ne produisît plus aucun précipité dans les liqueurs de lavage. Le résidu noirâtre dissous dans l'eau fut traité par un courant d'hydrogène sulfuré ; la liqueur chauffée pour chasser l'acide sulfhydrique et mieux séparer le sulfure formé, laissa après filtration et évaporation, un corps incristallisable, d'une acidité agréable qui avec le fer produisit un sel brun déliquescent et avec l'acétate de plomb, un précipité blanc caillebotté passant de l'état amorphe à l'état cristallin, caractère inhérent au malate de plomb. Par l'équation suivante, on formule les réactions que nous venons de signaler :

$$\underset{\text{Sucre de canne}}{C^{24}H^{22}O^{22}} + H^{2}O^{2} + 12\,Fe^{2}Cl^{3} = 12\,HCl + 24\,FeCl + 3\left(\underset{\text{A. Malliq.}}{C^{8}H^{4}O^{8}}\right)$$

Mais, si au lieu de sucre de canne on emploie la glucose obtenue par l'action de la diastase sur l'amidon, ou bien un sirop de sucre interverti à l'aide de l'iode, 0,05 pour

100 gr. de sirop (afin d'arriver à ce résultat, on fait bouillir l'iode pulvérisé à l'aide d'un peu de sucre avec le sirop; le sirop s'intervertit et l'iode est chassé). Si, dis-je, on emploie ces sirops comme véhicule, on obtient une préparation de perchlorure de fer qui ne s'altère qu'à une température de 100°, longtemps continuée, mais qui, dans les circonstances ordinaires peut se conserver plus de six mois sans altération. Lorsque après un long temps, la décoloration est complète, il contient les mêmes produits que le sirop fait avec le sucre cristallisé.

Ainsi, d'après cet exposé, il est notoire que le sirop de sucre est un mauvais véhicule pour le perchlorure de fer, car sous son influence le produit médicamenteux est changé en un corps dont les propriétés thérapeutiques sont moins énergiques. Mélangé à un sirop de glucose ou de sucre préalablement interverti, le *persel* se conserve longtemps, sans rien perdre de ses propriétés.

Le sesquiiodure de fer dans un sirop se comporte comme le perchlorure de fer et donne comme produits ultimes : de l'acide iodhydrique, de l'acide malique et du protoiodure de fer, le sucre est interverti. Ceci a lieu vivement à 100°, et lentement à 15°.

Sirops au bichlorure de mercure. — Ces sirops connus sous les noms de sirops de Larey, de Bellet réformé, de Saint-Ildefond, ne doivent être préparés qu'au moment du besoin car ils sont éminemment altérables.

En effet, si l'on met 0,15 centigr. sublimé corrosif dans

une solution sucrée contenant 15 gr. de sucre pour 7,50 d'eau, on remarque qu'après avoir abandonné le sirop quatre mois à lui-même à une température de 18°, il a laissé déposer un corps blanc qui n'est autre chose que du calomel ; en effet, si ce précipité est lavé à l'eau distillée et traité ensuite par l'ammoniaque, il est décomposé et noirci. Il s'est formé de l'acide chlorhydrique aux dépens du sucre, et la partie non attaquée s'est intervertie en partie. Épuise-t-on par l'éther un peu de ce sirop ; après évaporation on remarque que le résidu est soluble dans l'eau, de plus il précipite en gris par la potasse, en blanc par l'ammoniaque et en rouge pâle par l'iodure de potassium, on a affaire à un chlorosel de mercure. D'un autre côté, si l'on fait digérer de la limaille de fer dans le sirop, il se colore fortement en brun après plusieurs jours; le sirop est filtré et concentré, puis lavé à l'alcool éthéré, qui laisse comme résidu insoluble du malate de fer. Dans le sirop de Larey se trouve un élément de plus, capable d'altérer le sirop, je veux parler du sel ammoniac qui comme tous les chlorures alcalins jouit de la propriété d'intervertir le sucre et de former avec lui une combinaison cristallisable.

Sirop de perchlorure d'or. — Le perchlorure d'or Au^2Cl^3 modifie rapidement le sucre cristallisé, mais celui-ci une fois interverti réduit le perchlorure d'or à l'état métallique.

En effet, si l'on fait un sirop avec :

Chlorure d'or.	0,10
Eau distillée.	17
Sucre cristallisé. . . .	34

Au moment où l'on ajoute le chlorure d'or la liqueur se fonce et cela en moins d'un quart d'heure; le sucre s'intervertit, peu à peu de l'or métallique se dépose au fond du flacon, et la coloration diminue, après huit mois tout l'or est précipité.

Le sirop ci-dessus fut abandonné quatre mois à une température de 18°, la liqueur n'était pas entièrement décolorée, mais sa teinte était fort affaiblie, une couche de poussière d'or tapissait le fond de la bouteille. Le sirop lavé à l'éther lui abandonnait le sel d'or indécomposé, celui-ci repris par l'eau avait une réaction acide, l'ammoniaque le précipitait en jaune, l'iodure de potassium y formait un iodure d'or insoluble et de l'iode était mis en liberté, ce que le chloroforme ajouté à la liqueur rendait incontestable en se colorant en rose.

$$Au^2\,Cl^3 + 3Ki = 3KCl + 2Au\,I + I.$$

Ceci prouve que le sel d'or resté dissous contenait encore du perchlorure d'or.

Le sirop ainsi dépouillé du sel d'or était incolore, sa réaction acide; additionné de limaille de fer, il se fonçait et contenait alors du protochlorure de fer et du malate de fer. En effet, en le traitant comme le sirop de perchlorure

de fer, par un mélange d'éther et d'alcool, il resta comme résidu du malate de fer insoluble :

$$4Au^2Cl^3+2(C^{12}H^{11}O^{11}Ho)=\left(\frac{C^8H^4O^8}{\text{ac. maliq.}}\right)^3+12HCl+8Au.$$

Le chlore libre s'acidifie donc aux dépens du sucre qui devient acide malique; ces deux acides réagissent sur le sucre et l'intervertissent rapidement. A l'aide d'une autre série d'expériences nous allons voir que si le sel acide intervertit le sucre, ce dernier joue à son tour un rôle réducteur et transforme le persel en chlore et en protochlorure qui reste dissous à la faveur du perchlorure, mais le protochlorure se dédouble bientôt en perchlorure et en or métallique qui se précipite ; ce phénomène se continuant ainsi, il arrive un moment où le sirop ne contient plus de persel d'or, mais de l'acide chlorhydrique et de l'or réduit.

Je vais prouver que l'or se précipite surtout lorsque le sucre est interverti ; en effet, je mis 0,05 chlorure d'or dans 25 gr. sirop interverti. Après trois mois, à une température de 15°, le sirop était complétement décoloré et la glucose cristallisait, tout l'or était précipité, et la liqueur n'en contenait plus en dissolution, car lavée à l'éther, celui-ci évaporé laissa un résidu qui, repris par l'eau, ne donnait pas de précipité par l'ammoniaque ni par l'iodure de potassium.

Dans une autre expérience j'ajoutai deux gouttes d'acide chlorhydrique au sirop, après trois mois la tempé-

rature moyenne étant 14°, je remarquai que le sirop avait encore laissé déposer de l'or, mais la teinte de la liqueur était encore jaune paille; elle contenait 60 gr. 70 de sucre interverti pour 100 gr. de sirop. Un sirop qui contenait 1 gr. 340 de glucose pour 100 gr. fut additionné de chlorure d'or, il laissa aussi déposer de l'or métallique, mais après trois mois le dépôt était moins abondant que chez le précédent, et il ne contenait que 40 gr. 50 de sucre interverti pour 100 gr. de sirop.

Enfin, je crus remarquer que le sirop de chlorure d'or moins altérable était celui préparé avec addition de 4 gr. de sucre interverti par 100 de sirop.

Sirop de proto-iodure de fer. — Le sirop de proto-iodure de fer a lui aussi, attiré l'attention de praticiens distingués, MM. Duroy et Comar, M. Cailletet ont étudié les phénomènes que le temps lui fait subir. Il est remarquable en effet que le sirop d'iodure de fer préparé à l'aide du sirop de sucre fait à froid, et ne contenant que du sucre cristallisable, jaunisse sous l'influence de la lumière diffuse; cette altération prend d'abord naissance à la surface du sirop, bien que conservé dans un vase fermé hermétiquement, le cercle s'étend de haut en bas et gagne le fond du vase ; la couleur est alors jaune-paille, puis jaune-rouille, elle semble rester stationnaire un instant, puis aller en diminuant. Ce phénomène se passe à la température moyenne de 22°; dans l'espace d'un an, si on soumet le sirop à la radiation solaire, en moins de deux

jours celui-ci passe du jaune-paille au blanc limpide; pendant sa coloration, il précipitait d'une manière intense par le cyanoferrure de potassium, ce qui montre la présence d'un sesqui-iodure de fer dans la liqueur; quand celle-ci a été insolée elle donne une coloration bleue cendrée, ce qui prouve qu'il n'y a plus que du proto-iodure de fer; mais il ne faut pas croire, comme le dit M. Cailletet, que le sirop décoloré ainsi au soleil est stable, si on le met à l'ombre, il prend de nouveau une teinte jaune-paille et se redécolore au soleil. Comme nous allons le voir cela tient à ce que le sirop continue à se glucoser et que pour prévenir ce phénomène, le sucre interverti n'est pas en proportion assez notable pour empêcher la formation momentanée de sesqui-iodure de fer. En effet, le sirop ci-dessus mentionné, après quatre mois passés à l'ombre à une température moyenne de 18°, contenait 5 gr. 80 de sucre interverti pour 10 gr. sirop, lorsqu'il fut essayé il venait d'être insolé et était parfaitement incolore; remis à l'ombre pendant deux mois à une température de 14°, il devint jaune-paille; insolé pendant quelques heures, il redevint incolore et contenait alors 7 gr. 20 de sucre interverti.

Dans la première expérience je soumis une autre partie de ce sirop à la température de 25° pendant quatre mois, il ne contenait pas, comme le premier, 5 gr. 80 de sucre interverti mais 8 gr. 75 pour 100 gr. sirop; insolé il se décolorait, remis à l'ombre il se colorait encore un peu.

Tâchons d'expliquer ces phénomènes : Nous avons vu précédemment que le perchlorure et le periodure de fer modifient le sirop de sucre à leurs dépens ; mais il est aussi démontré qu'à la longue et même à une température de 18°, l'eau réagit sur le sucre cristallisé du sirop simple et en transforme une petite partie en sucre interverti, ce dernier phénomène est le point de départ de ceux que nous avons signalés plus haut ; le sel de fer est rendu instable, il active même l'inversion en se transformant en sesqui-iodure et sous-iodure de fer

$$^5FeI = Fe^2I^3 + Fe^3I^2.$$

Le sesqui-iodure de fer, comme tous les sels de fer au maximum colore le sirop et réagit sur lui par contact, ou plutôt comme le font certaines bases indifférentes répondant à la formule M^2O^3, telle que l'alumine, etc.

Quand une certaine quantité de glucose est formée, si l'on vient à insoler le sirop, la glucose tend à réduire le sel de fer au maximum et comme dans le mélange, le sesqui-iodure et le sous-iodure de fer sont en proportions telles qu'ils peuvent constituer le proto-iodure ferreux, ce dernier se reconstitue. Si alors on remet la liqueur à l'ombre, la glucose qui est d'ailleurs en faible proportion, semble perdre une partie de son énergie, le sirop se colore encore du sesqui-iodure de fer se reforme et le sucre continue de s'intervertir. Cette coloration jaune n'est pas due à de l'iode libre comme l'ont pensé quelques pharmacologistes ; en effet que deviendrait cet iode dans ces dé-

colorations successives, s'il passait à l'état d'acide iodhydrique on pourrait le constater par distillation, mais il n'en est rien ; de plus on ne peut constater la production d'acide malique dans le sirop, et enfin comme preuve que cette coloration est due à un sesqui-iodure, c'est la formation de bleu de Prusse qu'y détermine le cyanoferrure de potassium. Nous aurons encore une corroboration de ce fait si en prenant comme véhicule un sirop interverti par les acides, l'iode, etc., ou fabriqué avec la glucose, on obtient un produit stable ne se colorant plus à la lumière diffuse. Dans ce but je préparai du sirop interverti à l'aide de l'iode, 0,05 : 100 de la manière suivante :

Je pulvérisai le métalloïde avec un peu de sucre et le fis bouillir avec le sirop jusqu'à ce que ce dernier redevînt limpide et incolore ; j'y mêlai alors de la solution de proto-iodure de fer en proportion telle qu'elle représentait 0,50 d'iodure de fer sec pour 40 gr. de sirop.

Le mélange ainsi préparé est limpide et incolore, conservé six mois à la température de 22°, il ne s'est pas démenti un instant et toujours le cyanoferrure de potassium n'y a décelé qu'un protosel de fer, mais le huitième mois de la glucose cristallisée tapissait le fond du vase.

Je crois pouvoir déduire de mes expériences qu'on aurait un sirop d'une conservation plus longue encore, si l'on mélangeait moitié sirop de sucre cristallisable et moitié sirop de sucre interverti. Jusqu'à présent, nous n'avons considéré que le sirop d'iodure de fer préparé avec le

sirop simple, mais le Codex prescrit le sirop de gomme qui conserve mieux le protosel de fer. La présence de la gomme est en effet un obstacle momentané à la modification de l'iodure ferreux en présence du sucre de canne; car elle agit comme les acides faibles et intervertit le sucre sans le secours du sel de fer, mais à la longue c'est-à-dire après trois semaines le sirop jaunit encore, car la gomme elle-même se combine avec un peu de fer, et l'iode ainsi chassé de sa combinaison se reporte sur le protosel indécomposé et forme un sesquiiodure de fer qui jaunit légèrement la liqueur. L'action de la gomme sur l'iodure ferreux est facile à prouver; car, si l'on mélange du protoiodure de fer avec une solution de gomme, en quelques jours la liqueur est jaunie par le sesquiiodure de fer qui s'est formé.

Sirop de sulfate de fer. — Le sulfate de fer jouit de la propriété d'intervertir le sirop de sucre en se décomposant partiellement pour former du sous-sulfate de sesquioxyde de fer qui se précipite et de l'acide sulfurique qui glucose le sucre.

Sulfate de fer. . . .	3
Eau distillée.	16
Sucre cristallisé . . .	32

En effet si l'on prépare un sirop de sucre à froid à l'aide de l'eau distillée, il est neutre aux réactifs et ne contient que du sucre cristallisé; mais si l'on y ajoute

une solution de sulfate de fer neutre, toujours à réaction acide, on remarque au bout d'un temps plus ou moins long (je l'ai constaté après deux mois, le sirop étant conservé à une température de 14°), on remarque, dis-je, que de limpide le sirop est devenu trouble; au fond du vase se trouve un dépôt abondant jaune verdâtre qui, lavé et redissous avec précaution dans l'acide chlorhydrique, donne les réactions des sulfates et du sesquionyde de fer. Le sirop filtré est acide, la potasse le colore en brun, mais l'oxyde de fer ne se précipite pas et est retenu en combinaison par les acides glucique et glucosique, l'ammoniaque n'y détermine rien, mais si l'on chauffe le mélange, la coloration devient vert-bouteille; le sirop filtré donne avec le cyanoferrure un précipité blanc bleuâtre, preuve qu'il ne contient que du sulfate de protoxyde de fer. Si dans une partie du sirop ci-dessus on a ajouté préalablement une goutte d'acide sulfurique pour 60 gr. sirop, après quatre mois ce dernier est aussi limpide qu'au premier jour et les réactifs n'y dénoncent qu'un protosel de fer. Si enfin le sirop a été préparé à l'aide de la glucose ou du sucre interverti par la levure de bière, on remarque aussi qu'après quatre mois ce sirop est limpide et ne contient qu'un protosel de fer, bien qu'il ait été soumis, comme le précédent, à une température moyenne de 25°. Je vais essayer d'expliquer ces phénomènes : on sait par expérience que le sirop de sucre cristallisé fait et conservé dans les meilleures conditions contient néanmoins,

après quatre mois, 1 gr. 40 de sucre interverti pour 100 gr. sirop; si dans des conditions aussi défavorables le sucre s'altère, le phénomène aura lieu avec plus d'énergie encore en mélangeant au sirop un produit aussi altérable que le sulfate de fer; le rôle que l'eau jouait difficilement, le protoxyde de fer neutre, mais à réaction acide va l'exécuter avec plus de facilité, une petite quantité se décompose en soussulfate de sesquionyde de fer, sulfate de fer et acide sulfurique libre qui intervertit le sucre. Un tel sirop conservé deux mois à une température moyenne de 14° contenait 6.48 de sucre interverti pour 100 gr. sirop. Si on ajoute au mélange une goutte d'acide sulfurique, l'eau n'a que faire d'intervenir, non plus que le sulfate de fer; bien plus le sirop s'intervertissant sous l'influence de l'acide maintient le sulfate de fer au minimum en raison de son action réductrice, après quatre mois je constatai dans un tel sirop 55 gr. 40 de sucre interverti pour 100 gr. de liqueur.

Enfin, si l'on emploie un sucre interverti par un moyen quelconque, le sulfate de fer reste intact au milieu du sirop, qui tend à le maintenir à son minimum d'oxydation.

Il est donc utile dans la pratique de connaître ces différents phénomènes, afin de préparer le sirop de sulfate de fer avec du sucre interverti ou du sirop auquel on ajouterait deux gouttes d'acide sulfurique par demi-bouteille. Une formule de cette préparation de sulfate de fer donnée par M. Guibourt prescrit le sirop de gomme

comme véhicule au protosel, l'altération est moins profonde, mais une certaine quantité du sel est encore altérée, la gomme légèrement acide contribue à intervertir le sucre.

Pilules de Vallet. — Les pilules de Vallet, préparées selon la formule du Codèx me semblent remplir toutes les conditions nécessaires à une bonne préparation.

℞	Carbonate de soude .	12
	Sulfate de fer	10
	Miel	3
	Sucre de lait. . . .	3
	Sucre blanc.	q. s.

Le Codex recommande de faire dissoudre séparément le sulfate de fer et le carbonate de soude dans q. s. d'eau distillée bouillie et contenant le vingtième de son poids de sucre cristallisé; les deux liqueurs sont filtrées séparément, puis réunies dans le même flacon, le tout est agité et laissé déposer; on décante la liqueur supérieure, on lave avec de nouvelle eau distillée, bouillie et sucrée, l'on continue ainsi jusqu'à ce que les réactifs ne décèlent plus de sulfate de fer dans les eaux de lavage, c'est alors que le carbonate ferreux est recueilli sur une toile imprégnée de sirop de sucre, exprimé fortement et mélangé au miel et au sucre de lait. Cette préparation est supérieure; en effet, si pour la précipitation, on emploie du sucre cristallisé de préférence au miel, c'est que l'eau bouillante miellée aurait la propriété de dissoudre et d'entraîner dans les

lavages une notable quantité de carbonate ferreux; le sucre a bien tendance à former du sous-sulfate de fer et de l'acide sulfurique libre dans la solution du sulfate de fer, mais l'opération est trop rapide pour qu'on ait à tenir compte de cet inconvénient; une fois le carbonate ferreux obtenu, c'est une heureuse idée de lui donner comme excipient le miel qui ne contient que bien peu de sucre cristallisable et beaucoup de sucre interverti, ce dernier tend à maintenir le sel de fer au minimum. Enfin dans le rapprochement de la masse pilulaire au bain-marie, une partie de l'oxyde ferreux se combine avec la glucose, la lévulose et la galactose, et il se forme ainsi des composés ferreux solubles et plus facilement assimilables.

Pilules de Blancard. — Les pilules d'iodure de fer du Codex se trouvent dans les mêmes conditions que les pilules de Vallet.

℞	Iode	4
	Fer.	2
	Eau.	6
	Miel	5
	Poudres.	1

Le codex prescrit de recevoir la solution d'iodure ferreux sur le miel dans une capsule en fer et d'évaporer. Or le sucre interverti du miel ne tend pas, comme nous l'avons vu pour le sirop d'iodure de fer, à dédoubler le protosel en sesqui-iodure et en sous-iodure de fer pour

se glucoser. Le miel est donc un bon excipient dans la préparation des pilules d'iodure de fer.

Onguent Ægyptiac.

℞	Miel blanc.	28
	Vinaigre fort . . .	14
	Verdet	10

Ce mellite employé dans l'art vétérinaire présente encore un exemple de la réaction des sucres sur les sels métalliques. Si l'on employait du sucre cristallisable, il arriverait qu'interverti par l'acide acétique il ne ferait que reculer un peu la réaction qui se passe avec l'aide du sucre interverti du miel blanc. L'acétate de cuivre sous l'influence du miel et de chaleur nécessaire à la concentration se réduit vite en acide acétique libre qui contribue à la transformation du sucre interverti en acides bruns, tandis que le bioxyde de cuivre est ramené à l'état d'oxydule de cuivre rouge rosé anhydre et cristallisé ; c'est le même phénomène qui se passe, mais plus facilement encore, dans les liqueurs basiques de Fehling, Bareswill, etc., formées de tartrate de potasse et de cuivre et d'un alcali; le sucre interverti sous l'influence de la potasse se combine avec elle, s'altère en réduisant le bioxyde de cuivre à l'état de sous-oxyde Cu^2O.

Sirop de Tannin. — Le tannin en dissolution dans l'eau absorbe assez rapidement l'oxygène de l'air pour se

transformer en acide gallique qui noircit en se suroxydant. Ce phénomène est beaucoup retardé par le sirop de sucre, car après quatre mois un sirop au tannin est peu foncé, mais le sucre a commencé à s'intervertir et la liqueur contient 9 gr. 72 de sucre modifié pour 100 gr. sirop.

Toutes ces expériences tendent à établir : qu'en pharmacie il est juste et opportun de préparer les sirops basiques tels que ceux de carbonate de potasse, d'ammoniaque de codéiné avec le sucre cristallisable; bien loin d'altérer le sucre ces corps en empêchent l'intervertissement. C'est sur cette propriété des bases qu'on se fonde pour fabriquer le sucre de betterave, combiné à la chaux le principe sucré du jus peut être porté à une température de 100° sans que le sucre cristallisable s'altère. Mais il est mauvais de préparer d'avance des sirops contenant les acides nitrique, tartrique, malique, etc., le sucre s'y glucose rapidement et perd ainsi près des deux tiers de son pouvoir sucrant.

Il faut surtout éviter de donner le sirop de sucre cristallisable comme véhicule à des persels facilement décomposables, tels que le perchlorure de fer, d'or, le bichlorure de mercure, ou à des sels instables tels que le sulfate de fer.

CHAPITRE IV.

Phénomènes qui se produisent lorsqu'un sirop de sucre quelconque sert de véhicule à des produits pharmaceutiques plus ou moins définis.

Sirops acides. — Sirops de groseilles, de cerises, d'oranges, de limons, de mûres, de berberis, de grenades, etc.

Tous ces sirops sont rafraîchissants, ils doivent cette propriété aux acides tartrique, citrique, malique, qui s'y trouvent seuls ou naturellement mêlés.

L'expérience journalière corroborée par les résultats que donnent ces mêmes acides mêlés au sirop de sucre, nous montre que le sucre cristallisé passe vite à l'état de sucre interverti, puis avec le temps la glucose se dépose partiellement en cristaux mamelonnés.

Sirop de Tolu. — L'action du sucre dans la préparation du sirop de baume de tolu est remarquable et mérite d'être étudiée.

Examinons d'abord la composition du baume de Tolu lui-même, nous pourrons en tirer quelques renseignements.

Le baume de Tolu contient :

De l'huile volatile ;

Une résine *a*, une résine *b*.

(La première s'hydratant devient résine *b*.)

De l'acide cinnamique,

Et de la cinnanéine qui par l'oxygénation ou l'action d'un alcali peut se transformer en acide cinnamique.

L'huile essentielle est acide, car les premières vapeurs odorantes qui s'élèvent du baume de Tolu chauffé dans de l'eau à 80° rougissent le tournesol.

L'acide cinnamique est plus soluble dans le sirop de sucre que dans l'eau comme nous l'allons voir, il bout á 300° et est volatil à 90°, à l'aide de la vapeur d'eau.

En effet je recueillis l'acide qui se précipite par le refroidissement d'une digestion de tolu, je lui fis subir la fusion ignée et le soumis à une température de 90° prolongée quatre jours; j'ajoutai alors de l'eau dans la capsule et maintins la température à 90° ; les vapeurs qui s'élevèrent finirent par colorer en rouge le papier de tournesol.

Ces propriétés connues, examinons les principes qui entrent dans le sirop de Tolu. L'huile volatile et l'acide cinnamique constituent les matériaux actifs du baume de Tolu. Nous allons donc étudier si la digestion simple de l'eau sur le baume de Tolu est plus efficace qu'une digestion faite avec la même quantité d'eau et le sucre nécessaire pour former le sirop. Afin d'apprécier la valeur d'un sirop de Tolu, j'eus recours aux deux moyens sui-

vants : 1° le goût, qui en fait juger la qualité plus ou moins aromatique ; 2° une solution titrée de potasse qui permet d'apprécier la quantité proportionnelle d'huile volatile et d'acide cinnamique dissous dans un volume de différents sirops.

Ceci posé, je préparai un sirop de Tolu à la manière du *Codex:*

Baume de Tolu.	25
Eau distillée..	250

Fractionnant le liquide, je fis deux digestions successives de deux heures chacune, ayant soin de condenser les vapeurs à l'aide d'un vase rempli d'eau froide qui fermait assez hermétiquement le premier.

Les liqueurs réunies pesaient 200 gr. Je laissai refroidir comme le prescrit le *Codex*, une partie de l'acide cinnamique se précipita; la liqueur devenue trouble fut filtrée et saturée par 2 centim. cubes de la solution titrée de potasse.

L'acide cinnamique précipité fut recueilli sur un filtre, redissous dans l'eau et saturé par la solution titrée de potasse ; il en usa 1,25 cent. cub. Ainsi donc, par le procédé du *Codex*, 600 gr. de sirops préparés avec le plus grand soin, contiennent assez d'huile essentielle et d'acide cinnamique pour saturer 2 centim. cubes d'une solution titrée de potasse, tandis qu'une partie des substances actives reste sur le filtre; le baume de Tolu n'est pas

encore épuisé, car traité par trois autres digestions successives, il abandonne de l'huile essentielle et de l'acide en quantité telle qu'il faut employer 6 cent. cub. de la solution de potasse pour les saturer. L'acide cinnamique et l'huile essentielle de 25 gr. de Tolu, solubles par digestion sont donc saturés par 9 c. c.,25 de solution de potasse, le sirop n'en usant que 2 c. c., le baume de Tolu est employé en excès.

Le même poids de baume de Tolu dissous dans l'alcool et saturé par la solution titrée de potasse en nécessite 11 c. c. pour être neutralisé, cet excès d'acidité peut être attribué en partie à l'action des alcalis sur la cinnaméine qui se transformerait en acide cinnamique.

Je cherchai alors si le sucre n'avait aucune action sur les principes solubles du Tolu. Dans ce but, je mis 400 gr. de sucre dans 250 gr. d'eau distillée et j'y ajoutai 25 gr. de Tolu couvrant la capsule comme dans l'expérience précédente afin de condenser la plus grande partie des vapeurs, je fis digérer le tout pendant trois heures à une température de 100°, je laissai refroidir la liqueur et la filtrai : 600 gr. de ce sirop nécessitaient 3 c. c.,25 de la solution titrée de potasse; le sirop était plus aromatique, d'une acidité plus prononcée au palais, mais moins sucré, il contient plus de principes actifs que le précédent, puisqu'à quantité égale, il nécessite 1 cc,25 en plus de la dissolution titrée de potasse.

Le sucre sert donc là à maintenir dissous ce qui se précipite par refroidissement dans le premier cas; en effet,

1^{cc},25 de la solution titrée de potasse nécessaire à saturer l'acide précipité, ajoutés à 2^{cc} nécessaires à saturer la partie restée soluble égalent les 3^{cc},25 employés pour neutraliser le sirop fait par digestion.

M. Soubeiran et plusieurs autres pharmacologistes préfèrent le sirop du *Codex* à celui préparé ainsi, or cette préférence est motivée par deux causes : la première est que ce sirop jouit d'une saveur plus irritante due à l'excès d'acide cinnamique et d'huile essentielle qui se trouvent dissous, ce reproche peut facilement être atténué ; le deuxième grief est que le sirop préparé ainsi est moins sucré que celui du *Codex*. En effet, après trois heures de digestion à 100° avec le baume de Tolu, le sucre est complétement interverti par l'acide cinnamique ; l'expérience suivante me fait croire que ces deux objections peuvent être annihilées. Je fis un nouveau sirop avec :

Baume de Tolu. . . .	10 au lieu de 25 ;
Eau distillée.	250
Sucre cristallisé. . .	400

et pour éviter la transformation du sucre tout en conservant son action, j'opérai comme il suit :

Le baume de Tolu et l'eau furent maintenus trois heures à une température voisine de 100°, c'est alors que j'ajoutai mon sucre et laissai digérer le tout à 95° pendant un quart d'heure, le sucre fondit, je pris la moitié de ce sirop chaud et le laissai refroidir, il ne contenait que 0,80 de sucre interverti pour 100 gr. sirop. Deux mois

après, $1^{cc}43$ sucre interverti pour 100 gr. sirop, et il requérait $2^{cc}20$ de liqueur titrée de potasse pour être neutralisé, son goût était très-agréable et je ne distinguai ce sirop de celui du Codex qu'à cause de son acidité un peu plus grande. L'autre moitié fut laissée une heure eu plus à digérer sur le Tolu à la température de 100°, les vapeurs étant condensées avec soin, voici ce que je constatai : ce second sirop essayé par la liqueur de Fehling, contenait 36 gr. de sucre interverti pour 100 gr. de sirop, et il requérait $2^{cc}60$ solution titrée de potasse pour être neutralisé.

D'après ces expériences je donne la préférence au sirop fait par digestion de l'eau sur le Tolu, dont je diminue la quantité de 60 %; après une digestion de 3 h., j'ajoute le sucre et le laisse ainsi un quart d'heure digérer avec l'eau aromatique et le baume de Tolu, à la température de 100°. Le sucre fondu, je laisse refroidir et je filtre.

Les sirops de Benjoin, de styrax, le baume du Pérou donnent lieu aux mêmes observations.

Résumé. — 25 gr. de baume de Tolu, traités par les véhicules suivants, et dans les conditions notées en marge, ont cédé de leurs principes actifs dans un rapport qui est établi à l'aide d'une même solution de potasse.

(*Voir le tableau d'autre part.*)

VÉHICULES.	DURÉE DE LA DIGESTION.	LIQUEUR TITRÉE DE POTASSE.	SUCRE INTERVERTI CONTENU DANS 100 GR. DE SIROP
Alcool................	....	11^{cc}	
Eau distillée........	q. s,........	9^{cc} 50	
Eau distillée 250 gr. réduits à 200......	4 heures....	2^{cc}	Le sirop fait à froid, après 8 jours, contient 1 p. 100.
Sirop 600 gr.........	3 heures.....	3^{cc} 25	Il n'y a que du sucre interverti.
Sirop 1500 gr.	sans le sucre 2 heures... avec le sucre 3 heures...	6^{cc} 50	Après l'opération : 26 p. 100.
Eau distillée 500 gr. digestion 3 heures Sucre 1000 gr., ajoutés 1 quart d'heure avant la fin........	3 heures 1/4.	5^{cc} 50	Après l'opération : 0.80 p. 100. Après deux mois : 1.43 p. 100.

Sirop de gomme. — Le sirop de gomme se modifie facilement, étudions les différents phénomènes qu'il présente après sa préparation.

M. Cailletet a remarqué qu'une solution de gomme exposée un mois à une température moyenne de 22° décolore la liqueur de Bareswil, mais n'est pas colorée en rouge brun par la potasse. Une solution immédiate de gomme après avoir bouilli cinq minutes est sans action sur le réactif cuivré, de plus si l'on y verse quelques gouttes d'une solution d'iodure de potassium ioduré elle se colore en rouge pâle, tandis que dans l'expérience pré-

cédente la solution reste jaune. Or si nous prenons du sirop de gomme fait avec soin nous remarquons que la solution d'iodure de potassium ioduré n'y cause pas de coloration quoique le sirop ait bouilli, la potasse ne le colore pas en rouge mais la liqueur cupropotassique est réduite; peu de temps après le sucre se glucose car la potasse caramélise le sirop. Nous voyons donc que la gomme en présence du sirop de sucre a pris un état moléculaire différent puisqu'elle réduit la liqueur cupropotassique, ce qui n'a lieu qu'après un mois dans les circonstances ordinaires, et l'iodure de potassium ioduré qui colore en jaune rougeâtre une solution de gomme bouillie n'y cause aucune coloration. La gomme a donc commencé la première à se modifier puisqu'alors la potasse ne brunit pas encore le sirop; mais peu à peu le sucre s'intervertit, et en un temps très-court se glucose et noircit sous l'influence de la potasse, cette transformation est due à l'acidité de la gomme.

Sirop contenant des huiles essentielles. — Les huiles essentielles semblent être aussi solubles dans le sucre que dans l'eau, à volumes égaux. En effet si l'on met une goutte essence de citron dans 10 gr. d'eau distillée la liqueur est louche après une agitation, elle reste légèrement opaline et se surmonte d'une couche blanche formée en partie par de l'huile essentielle qui se dissout peu à peu si le volume de l'eau est élevé graduellement à 25 cc.

Si d'autre part on verse une goutte d'essence de ci-

tron sur 5 gr. de sucre et qu'on broie celui-ci dans un mortier, le sucre ainsi parfumé ajouté à 10 gr, eau distillée donne une liqueur laiteuse, mais homogène qui devient aussi limpide que la précédente si l'on ajoute du sucre par parties, jusqu'à concurrence de 20 gr., c'est-à-dire lorsque le volume est environ 25 ^{cc}.

Je fis les mêmes remarques en opérant avec l'essence de menthe.

Ces observations expliquent comment des eaux distillées, très-chargées et louches peuvent donner des sirops limpides, elles montrent de plus que l'on pourrait rehausser le parfum de ces derniers en ajoutant quelques gouttes d'essences sur le sucre, soit une goutte ou deux gouttes au plus d'essence pour 100 gr. de sirop.

Préparations de quinquina. — Les préparations où entre le quinquina sont très-intéressantes à étudier au point de vue de l'action que le sucre exerce sur elles-mêmes ou sur leurs procédés d'obtention.

Nous commencerons notre étude par la composition du quinquina, les propriétés de ses principes constituants, puis nous passerons en revue l'extrait de sirop de quinquina jaune.

MM. Pelletier et Caventou ont établi que les quinquinas renferment généralement :

Quinate de quinine,
Quinate de cinchonine,
Rouge cinchonique soluble,

Rouge cinchonique insoluble,
Une matière colorante jaune,
Une matière grasse verte,
Quinate de chaux,
Amidon et gomme.

De tous ces principes ceux qui jouissent de quelque activité sont certainement le quinate de quinine ou cinchonine, ainsi que le rouge cinchonique espèce de tannin particulier d'un goût astringent, d'une saveur aromatique, c'est le principe tonique des quinquinas. Etudions d'abord l'action du véhicule qui sert à l'épuisement du quinquina, le Codex prescrit l'alcool à 60° pour l'extrait et l'alcool à 30° pour le sirop; ces menstrues permettent d'obtenir tous les principes actifs à l'exclusion d'une grande partie des principes inertes. En effet, les sels de quinine et de cinchonine sont dissous, ainsi que le rouge cinchonique qui l'est cependant en bien moins grande abondance avec l'alcool à 30°.

Rouge cinchonique : Si l'on réfléchit aux propriétés du rouge cinchonique on se rendra compte de plusieurs phénomènes qui se passent, soit dans la préparation du sirop, soit dans la solution des extraits, et l'on comprendra l'action précieuse que le sucre peut jouer lorsqu'il est employé à propos.

Le rouge cinchonique s'obtient en grande quantité lorsqu'on retire l'alcool d'une liqueur quinine, ne pouvant rester en solution dans une liqueur aqueuse, il se précipite en grande partie sous forme d'une matière rési-

noïde, sèche, de couleur rouge-brun. Si on recueille ce dépôt sur un filtre et qu'on le lave avec soin, on reconnaît qu'il est neutre au tournesol; il colore les protosels de fer en vert, et est très-peu soluble dans l'eau, à peine soluble dans l'eau acidulée, insoluble dans les acides concentrés, mais entièrement soluble dans les liqueurs alcalines, dans ce cas, la solution prend une teinte palissandre très-foncée et très-belle. Le rouge cinchonique est insoluble dans l'alcool absolu mais très-soluble dans l'alcool ordinaire qu'il colore fortement, une partie cependant, que nous allons étudier sous le nom de rouge cinchonique insoluble, reste inattaquée. Le rouge cinchonique soluble se dissout assez bien dans le sirop de sucre, qu'il colore d'une manière très-agréable en rouge-acajou, tandis que le rouge cinchonique insoluble s'y dissout à peine et le colore en jaune terne caractéristique, il y semble plutôt en suspension qu'en dissolution, de plus il est insoluble dans l'alcool, à peine soluble dans l'eau, qu'il rend louche, insoluble dans les acides dilués, mais très-soluble dans les solutions alcalines qu'il colore comme le rouge cinchonique soluble.

Le rouge cinchonique insoluble n'est autre chose que le rouge cinchonique soluble légèrement modifié par une température voisine de 100°; en effet nous verrons plus loin que dans la préparation du sirop par lixiviation, sous l'influence du sucre et d'une température moyenne de 50°, tout le rouge cinchonique est soluble. Cette assertion est d'ailleurs facile à prouver, car si l'on prend du rouge

cinchonique soluble et qu'on le fasse bouillir dans de l'eau distillée, il passe en grande partie à l'état de rouge insoluble que l'alcool ne dissout plus.

Nous pouvons déjà déduire de ces expériences que l'action du sucre sera à considérer dans les préparations quiniques, puisqu'il jouit de la propriété de dissoudre le rouge cinchonique et nous rendre compte de la coloration terne et désagréable de certains sirops préparés par la décoction, c'est-à-dire par le moyen le plus propre à transformer le rouge cinchonique en rouge insoluble qui, comme nous l'avons vu communique au sirop un aspect jaune terne si caractéristique. Une autre conséquence à tirer de cette étude, c'est que les extraits de quinquina, dont la dissolution est si difficile dans l'eau simple avec laquelle ils donnent une solution imparfaite et pleine de grumeaux forment une liqueur homogène et même limpide si on les dissout en présence d'une certaine quantité de sucre. Le rouge cinchonique examiné, étudions maintenant la liqueur aqueuse filtrée qui n'en contient plus que très-peu mais qui contient les sels de quinine et de cinchonine : on reconnaît d'abord que cette liqueur est acide au tournesol; elle contient un peu de rouge cinchonique libre, mais beaucoup plus à l'état de combinaison avec la quinine le tout rendu soluble par l'acide quinique, comme l'ont reconnu MM. Henry et Plisson. Ce fait me semble rendu évident par l'expérience suivante : le rouge cinchonique, avons nous dit est excessivement soluble dans les solutions alcalines, or si l'on vient à

verser avec précaution de l'ammoniaque dans une liqueur quinique, un précipité rougeâtre abondant se produit; ce précipité recueilli, lavé avec soin, desséché, puis épuisé par l'éther laisse pour résidu un corps rouge-brun jouissant de toutes les propriétés du rouge cinchonique. Je pense de plus que cette espèce de combinaison des alcaloïdes avec le rouge cinchonique est soluble à la faveur de l'acide quinique, s'il en était autrement, on pourrait sans doute retrouver de la quinine dans le dépôt de rouge cinchonique qui se fait lorsqu'on évapore une liqueur alcoolique de quinquina; il n'en n'est pas ainsi car une solution légèrement ammoniacale de bi-iodure de mercure dans l'iodure de potassium précipite les solutions quiniques tandis qu'elle ne précipite pas une solution de rouge cinchonique dans l'eau ammoniacale.

Extrait de quina jaune. — Le Codex prescrit :

Quina jaune	100
Alcool à 60°	600
Eau distillée.	100

On lessive le quinquina concassé à l'aide de l'alcool, on ajoute assez d'eau pour que le restant de la liqueur alcoolique chassée devant elle complète 600 gr. de colature. Celle-ci est distillée, on retire aussi environ 440 gr. d'alcool, puis on ajoute 100 gr. d'eau distillée à la liqueur refroidie, le tout est filtré après 12 heures puis évaporé.

Ce mode opératoire permet d'éliminer en grande partie l'extractif inerte, la gomme, l'amidon et le quinate de chaux ; mais on élimine aussi presque tout le rouge cinchonique qne l'on peut tenir à conserver. On y parviendrait en y ajoutant une certaine quantité de sucre à la liqueur extractive; l'inconvénient serait d'avoir un extrait où il faut tenir compte du principe sucré, et comme j'ai remarqué que la solubilité du rouge cinchonique est proportionnelle à la richesse saccharine des liqueurs, on peut voir là un obstacle. L'expérience m'a montré en effet qu'en employant 10 gr. de sucre pour 100 gr. de quinquina à traiter, on obtient un extrait où le sucre entre pour un tiers, le rendement en plus n'est d'ordinaire que de 13 0/0.

Mais où le sucre joue un grand rôle, c'est comme nous l'avons dit plus haut, dans la dissolution des extraits, il empêche la formation de grumeaux résinoïdes de rouge cinchonique et permet d'obtenir avec un extrait bien préparé un sirop limpide sous filtration, et une potion sous magma indigeste.

Sirop de quinquina. — Dans la préparation du sirop de quinquina, le sucre peut jouer un grand rôle, si l'on donne de l'importance à une coloration plus agréable du sirop et à la conservation du rouge cinchonique comme tonique.

Le Codex prescrit :

Quinquina Calissaya, 20 gr.
Alcool à 30°, 200 gr.
Sucre cristallisé, 200 gr.

Le quinquina est épuisé par lixiviation, on ajoute assez d'eau pour chasser la liqueur alcoolique et parfaire 200 gr. de colature. Je pris 200 gr. d'une liqueur obtenue ainsi, les filtrai et la divisai en deux parts. 100 gr. furent transformés en sirop suivant le procédé du Codex.

C'est-à-dire que la liqueur réduite à 50 gr. par évaporation fut laissée à refroidir et filtrée sur 100 gr. de sucre, le sirop se fit à une température de 40 à 50°, le produit était limpide, d'une couleur ambrée peu foncée, le résidu, laissé sur le filtre, pesait sec 0 gr. 15, et il était entièrement soluble dans l'alcool aqueux et ne contenait pas de rouge cinchonique insoluble, parce que l'évaporation avait été rapide et exécutée à une basse température.

Les autres 100 gr. de colature furent traités de la manière suivante : Je les évaporai comme précédemment, mais j'y ajoutai 10 gr. de sucre, la liqueur fut réduite à 60 gr., celle-ci quoique plus foncée que par le procédé du Codex se trouble par le refroidissement et laisse encore déposer du rouge cinchonique; au lieu de filtrer la liqueur j'y ajoutai les 90 gr. de sucre nécessaires à la préparation du sirop qui fut fait à la température de 50°,

la liqueur s'éclaircit, resta limpide après refroidissement et ne laissa pas déposer de rouge cinchonique qui se maintint dissous à la faveur du sucre, communiquant ainsi au sirop une coloration plus foncée et plus agréable, un goût plus astringent et plus aromatique.

Th. DEFRESNE.



Paris. — Imprimerie Jules Bonaventure, quai des Grands-Augustins, 55.

PARIS. — IMPRIMÉ CHEZ JULES BONAVENTURE

QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55